

Metallurgische Reaktionstechnik zur Einstellung niedrigster Gehalte an C, P, S und N im Stahl

Wolfgang Pluschkell

Zielsetzung. In diesem Beitrag werden der Stand und das Entwicklungspotential der metallurgischen Prozeßtechnik zur Einstellung niedrigster Gehalte an [C], [P], [S] und [N] in Stahlschmelzen dargestellt. Im Vordergrund der Ausführungen stehen dabei thermodynamisch bedingte Feinungsgrenzen, der Einfluß von mikro- und makrokinetischen Effekten auf die Umsetzungsgeschwindigkeit sowie Probleme der Prozeßbeherrschung. Auf dieser Grundlage ergeben sich Schwerpunkte und Richtungen für die zukünftige Weiterentwicklung der metallurgischen Raffinationstechnik.

Zusammenfassung. Die in den letzten Jahren erzielten Fortschritte in der Raffination von Stahlschmelzen sind im wesentlichen auf drei Aspekte zurückzuführen: auf die Beschleunigung des Stoffumsatzes durch Intensivmischen, auf die verbesserte Kontrolle von Störquellen im Reaktionsablauf und auf das vertiefte Verständnis der Zusammenhänge, gefördert durch die Beiträge der Grundlagenforschung. Nach diesen Leitlinien wird die metallurgische Prozeßtechnik der Entkohlung, der Entstickung, der Entphosphorung und der Entschwefelung von unlegierten und legierten Stahlschmelzen im einzelnen erörtert. Dabei stellt sich heraus, daß die vorhandenen Reaktionspotentiale bei der Produktion von „Ultra-low“-Stahlsorten weitgehend ausgenutzt werden. Ein weiteres Hinausschieben der jetzt erreichten Grenzen ist durch überproportional lange Behandlungszeiten, durch Vergrößerung der Extraktionsmittelmengen, durch verstärkte Belastung metallurgischer Vorstufen oder durch zusätzliche Prozeßstufen möglich. Sämtliche Möglichkeiten bedeuten exponentiell steigende Kosten, die durch entsprechende Verbesserungen der Werkstoffeigenschaften getragen werden müssen.

In den letzten Jahren sind bei der *Raffination von Stahlschmelzen* fortlaufend neue Rekorde vermeldet worden: International übliche Bezeichnungen wie low-, very low-, super low-, ultra low-, sulphur-, carbon-, nitrogen-, phosphorus-steel zeigen den Entwicklungsweg in den parts-per-million-Konzentrationsbereich auf. Diese vorwärtsdrängende Entwicklung in der metallurgischen Prozeßtechnik wird im wesentlichen durch drei Elemente getragen:

- durch die Beschleunigung des Stoffumsatzes bei der Raffination von Stahlschmelzen durch Intensivmischen,
- durch die verbesserte Kontrolle von Störquellen auf den Reaktionsablauf und
- durch die Beiträge der Grundlagenforschung.

Diese Aspekte seien zunächst noch etwas näher erläutert:
Die Grundlagenforschung hat die Mischphasenthermo-

dynamik der Eisen- und Stahlschmelzen eingehend untersucht und unter systematischen Gesichtspunkten dargestellt¹⁾²⁾. Umfangreiche Ergebnisse liegen auch über physikalisch-chemische Eigenschaften der Schlacken oder ihre Extraktionskapazität für einzelne Komponenten^{3)–6)} vor. Die teilweise ausgeprägten nichtidealen Eigenschaften der Schlacken sind seit jeher eine Herausforderung für immer erneute Modellrechnungen aufgrund struktureller oder thermodynamischer Vorstellungen gewesen; ein Abschluß

Gemeinschaftsbericht des Ausschusses für metallurgische Grundlagen, vorgetragen in der Sitzung „Rohstoffe und Metallurgie“ auf dem Eisenhüttenkongress am 16. November 1989 in Düsseldorf.

Dr.-Ing. Wolfgang Pluschkell, Betriebschef Verfahrenstechnik, Forschung und Qualitätssicherung, Hoesch Stahl AG, Dortmund.
Bei der Zusammenstellung dieses Gemeinschaftsberichts haben mitgewirkt: Dr.-Ing. K. Berner, Stahlwerke Peine-Salzgitter AG; Dr.-Ing. F.-J. Hahn, Thyssen Stahl AG; Professor Dr.-Ing. D. Janke, Max-Planck-Institut für Eisenforschung GmbH; Dipl.-Ing. H.-D. Köhlau, Stahlwerke Peine-Salzgitter AG; Dr.-Ing. W. Löscher, Mannesmannröhren-Werke AG; Professor Dr. phil. F. Oeters, TU Berlin; Dr.-Ing. G. Pateisky, Thyssen Edelstahlwerke AG; Dr.-Ing. H. Richter, Thyssen Stahl AG; Dr.-Ing. P. Scheller, Krupp Stahl AG; H. Schicks, Thyssen Stahl AG; Dipl.-Ing. Rolf Steffen, VDEh; Dr.-Ing. W. Ullrich, Thyssen Stahl AG; Dr.-Ing. H. Wagner, Dillinger Hüttenwerke; Dr.-Ing. F. Winterfeld, Thyssen Stahl AG.

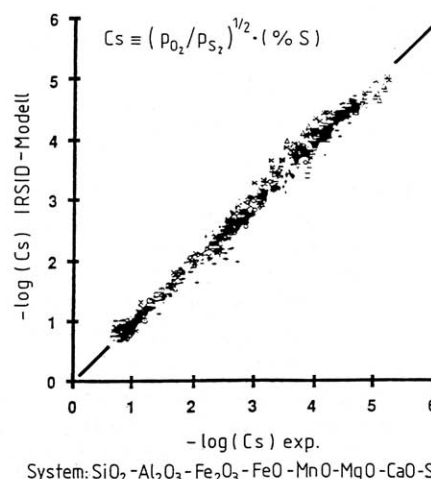


Bild 1. Vergleich zwischen Experimentalwerten der Sulfidkapazität und Werten, berechnet nach dem Irsid-Modell⁹⁾

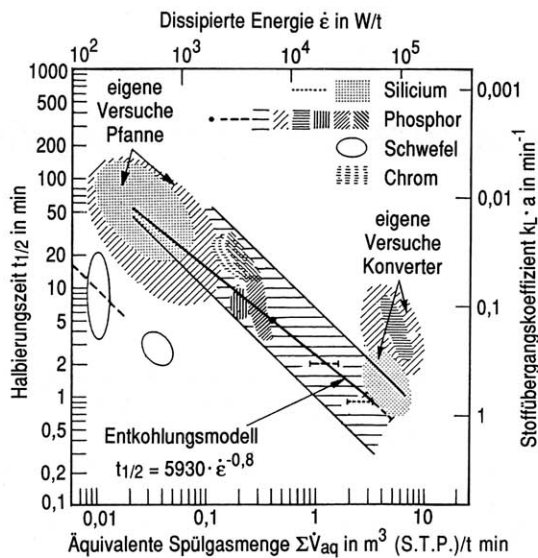


Bild 2. Geschwindigkeitskonstanten metallurgischer Reaktionen in Abhängigkeit von der Energiestromdichte¹⁰⁾

dieser Bemühungen ist noch nicht erreicht⁷⁾⁸⁾. **Bild 1** zeigt beispielhaft Ergebnisse eines am Irsid entwickelten Strukturmodells für metallurgische Schlacken⁹⁾. Es führt zu einer durchgehenden Ordnung in den Experimentalwerten der Sulfidkapazität bei nahezu fünf Zehnerpotenzen Einflußgrößenvariation. Derartige Ergebnisse der Grundlagenforschung machen einerseits systematische Zusammenhänge deutlich und liefern andererseits unentbehrliche Informationen für die Prozeßtechnik.

Bild 2 belegt die besondere Bedeutung der in das Reaktionssystem eingebrachten *Mischleistung* auf die Umsatzgeschwindigkeit¹⁰⁾. In diesem Bild ist die notwendige Reaktionszeit zur Konzentrationsabsenkung eines zu raffinierenden Elementes auf seinen halben Wert in Abhängigkeit vom Gasvolumenstrom dargestellt. Der Gasvolumenstrom kann in die eingebrachte Mischleistung, die Halbierungszeit in den volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten umgerechnet werden. Das Bild zeigt am Beispiel verschiedener metallurgischer Reaktionen, daß die Umsatzgeschwindigkeit durch steigende Mischleistung enorm beschleunigt werden kann. Sieht man von Einzelheiten ab, so folgt über einen Einflußparameterbereich von drei Zehnerpotenzen ein mittlerer Exponentialkoeffizient von rd. 0,8. Die Beschleunigung des Stoffumsatzes ist nicht nur auf verbesserte Übergangsbedingungen in Phasengrenzen zurückzuführen, sondern auch auf die Intensivierung des konvektiven Stofftransportes im Volumen der Phasen.

Störquellen. Unkontrollierte Temperaturverluste, Zutritt der Atmosphäre zum System, unzureichende Phasentrennung beim Übergang in die nachfolgende Prozeßstufe oder andere besondere Betriebsereignisse können in empfindlicher Weise den Reaktionsablauf stören oder das Raffinationsergebnis beeinträchtigen. Allgemein bekannt sind die nachteiligen Auswirkungen der beim Konverterabstich in die Pflanne mitgelaufenen Frischschlacke auf die anschließende Pfannenmetallurgie¹¹⁾¹²⁾: Rückphosphorung, unkontrollierter Al-Abbrand, unzureichende Entschwefelung, Reinheitsgradprobleme, verstärkter Feuerfestverschleiß sind die Folgen. Die Ausschaltung von Störquellen oder zumindest ihre ausreichende Kontrolle sind ständige

Tagesaufgabe, aber auch wichtige Aufgabe für die weitere Entwicklung der metallurgischen Prozeßtechnik.

Im folgenden sollen die Metallurgie und die Prozeßtechnik der Einzelreaktionen in der Reihenfolge Entkohlung, Entstickung, Entphosphorung und Entschwefelung behandelt werden; den Abschluß bildet die Erörterung der besonderen Prozeßbedingungen bei der Raffination legierter Stahlschmelzen.

Entkohlung. Zur Tiefstentkohlung von Stahlschmelzen finden verschiedene Vakuumverfahren Anwendung: Die *Teilmengengerüstung* nach dem DH- oder dem RH-Verfahren sowie die in der letzten Zeit wiederbelebte *Pfannenstandentgasung*. In **Bild 3** ist die für die Vakuumentkohlung unruhigter Stahlschmelzen gültige Gleichgewichtsbeziehung nach Vacher-Hamilton dargestellt. Die angegebene Gleichgewichtskonstante K ist nur schwach von der Temperatur abhängig¹³⁾. Aus dem Bild geht hervor, daß Sauerstoffgehalten von 200 ppm und mehr Kohlenstoffgleichgewichtsgehalte von 1 ppm und weniger entsprechen, wenn der CO-Partialdruck auf 1 mbar abgesenkt wird. Bei dieser für das Verfahrensziel der Entkohlung insgesamt günstigen Thermodynamik hat die Prozeßtechnik der Vakuumverfahren zahlreiche Entwicklungsstufen durchlaufen¹⁴⁾¹⁵⁾.

In **Bild 4** ist das Zeitgesetz der Entkohlung für das Beispiel des *RH-Umlaufverfahrens* angegeben¹⁵⁾. Der Schmelzenstrom Q wird der Pfannenschmelze vom Volumen V

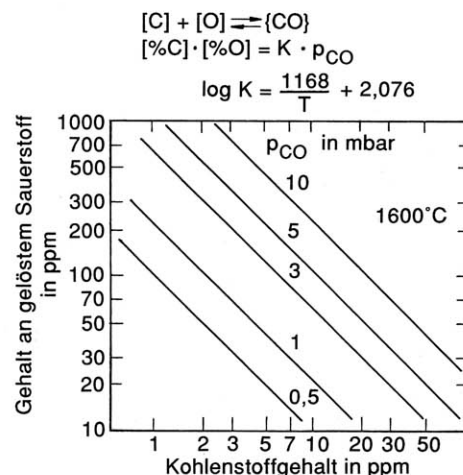


Bild 3. Vacher-Hamilton-Gleichgewicht bei reduziertem CO-Druck

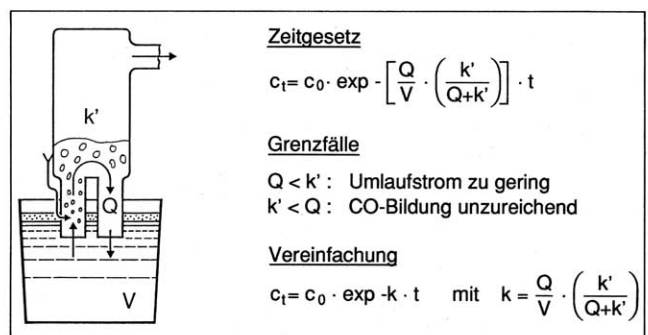


Bild 4. Kinetik der Entkohlung bei den Verfahren der Teilmengengerüstung

entnommen, durchströmt das Vakuumgefäß und fließt in die Pfanne zurück. Im Vakuumgefäß läuft die Entkohlung gekennzeichnet durch den volumenbezogenen Stoffübergangskoeffizienten k' ab. Die Gleichung kann näherungsweise auch auf das DH-Verfahren übertragen werden, wenn man für den Schmelzenstrom Q das Produkt aus Hubfrequenz und Hubaustauschvolumen setzt.

Allgemein gilt, daß die Entkohlung um so rascher vonstatten geht, je größer die Parameter Q/V und Q sowie k' . Darüber hinaus zeigt das skizzierte Reaktionsmodell aber auch Engpässe auf: Unter der Bedingung $Q < k'$ ist der Umwälzstrom zu gering, unter der Bedingung $k' < Q$ ist die CO-Entwicklung im Vakuumgefäß unzureichend, um optimale Prozeßergebnisse zu erzielen. Entsprechend dieser Analyse der *Entkohlungskinetik* ist in den letzten Jahren die Anlagen- und Prozeßtechnik der Vakuumverfahren verbessert worden. Zunächst wurde der Umwälzstrom durch Vergrößerung des Ansaugrüsselquerschnitts von RH-Anlagen bzw. durch Vergrößerung des Austauschvolumens oder der Hubfrequenz beim DH-Verfahren erhöht. Diese Maßnahmen entsprechen dem Konzept „*schnelle Anlage*“. Sodann wurde der Gasbeladungsstrom erhöht bzw. die Rüsselbegasung eingeführt. Diese Maßnahmen entsprechen dem Konzept „*effektive Anlage*“^{(16)–(20)}. Insgesamt betrachtet, werden heute bei Anlagen moderner Bauart Geschwindigkeitskoeffizienten k entsprechend der vereinfachten Gleichung von Bild 4 bis zu rd. $0,20 \text{ min}^{-1}$ erreicht.

Die bis jetzt erörterten *Einflußgrößen auf die Entkohlungsgeschwindigkeit* ergeben nur ein erstes, grobes Bild. Weitere Einflußgrößen sind durchaus von Bedeutung. Dies gilt in besonderem Maße für die Druckabsenkgeschwindigkeit im Vakuumgefäß. Neue Untersuchungen führten zu den in **Bild 5** dargestellten Ergebnissen⁽²¹⁾: Bei zügiger Druckabsenkung werden rd. 10 ppm Kohlenstoff innerhalb von 20 min Behandlungsdauer erreicht; die verzögerte Evakuierung führt dagegen zu rd. 40 ppm in gleicher Zeit. Die rigorose Betriebstechnik erfordert Anlagen mit großer Gefäßhöhe, um ein Zusetzen des Abgaskanals durch verspritzende Schmelze zu vermeiden. Das Bild liefert noch eine weitere Information: Die Kohlenstoffabbaukurven nehmen unterhalb von 40 ppm einen deutlich flacheren Verlauf, weil in diesem Konzentrationsbereich der Vorgang des Volumensiedens im Vakuumgefäß unter Erliegen kommt. Neuerdings ist versucht worden, dem Effekt durch Wasserstoffbeladung der Schmelze entgegenzuwirken⁽¹⁶⁾.

Auf einen besonderen Aspekt sei noch hingewiesen: Es wird immer wieder diskutiert, die Entkohlungsgeschwindigkeit durch *Erhöhung der Sauerstoffaktivität* in der Stahlschmelze zu beschleunigen. Rechnungen zur Reaktionskinetik zeigen jedoch, daß diese Maßnahme nicht zum Erfolg führen kann: Bei Abstichkohlenstoffgehalten kleiner als 0,05 % sind die zugehörigen Sauerstoffgehalte so groß, daß diese Komponente den Majoritätsträger darstellt. Die betriebliche Praxis zeigt denn auch, daß die im Vakuumprozeß erreichten Kohlenstoffendwerte unabhängig vom Sauerstoffgehalt der Stahlschmelze sind^{(18)–(21)}.

Die erreichbare Untergrenze im Kohlenstoffgehalt von Stahlschmelzen wird weitgehend durch die verfügbare *Behandlungszeit* in der Vakuumanlage bestimmt. Der Zeittakt des Sequenzgießens auf Stranggießanlagen setzt die Grenze auf etwa 30 ppm Kohlenstoff. Niedrigere Zielgehalte erfordern die Absenkung des Kohlenstoffgehaltes in der Vorstufe auf unter 250 ppm; die nachteiligen Wirkun-

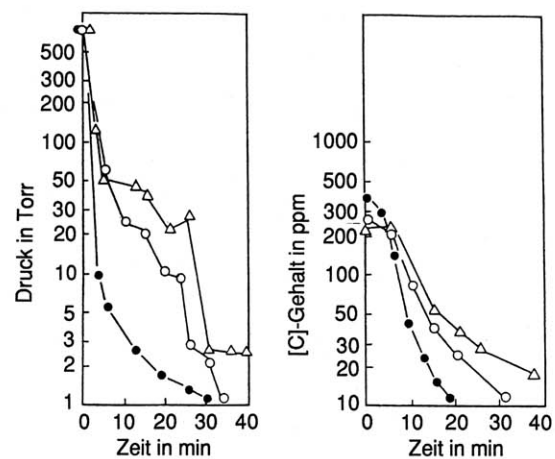


Bild 5. Einfluß der Druckabsenkungsmethode auf den Ablauf der Entkohlung von Stahlschmelzen im RH-Prozeß⁽²¹⁾

gen einer derartigen Prozeßtechnik auf den Konverterbetrieb sind bekannt und sollen hier nicht weiter erörtert werden.

Im Gießprozeß gelangt die tiefstentkohlte Stahlschmelze in Kontakt mit Abdeckpulvern, Gießschlacken und Feuerfeststoffen. Hier besteht die Gefahr der Rückkohlung durch kohlenstoffhaltige Materialien. In diesem Zusammenhang sei beispielhaft auf die besondere Rolle von *Gießpulvern* hingewiesen. In **Bild 6** sind Ergebnisse systematischer Versuche zum Problem dargestellt⁽²²⁾. Kohlenstoffhaltiges Gießpulver verursacht bei den Angießriegeln hohe transiente Rückkohlungen, die auf Kontaktreaktionen bei ausgeprägt turbulenter Angießströmung in der Stranggießkokille zurückzuführen sind. Die Kontaktaufkohlung läuft aus, wenn der stationäre und damit strömungstechnisch kontrollierte Gießzustand erreicht ist. Um den Effekt zu vermeiden, ist es notwendig, kohlenstoffarme Angießpulver zu verwenden.

Entstickung. Die Entstickung von Stahlschmelzen kann entsprechend einer Schmelze/Gas-Reaktion entweder durch Spülgasbehandlung oder durch Vakuumbehandlung oder durch eine Kombination dieser beiden Verfahrensprinzipien bewirkt werden. Bei Roheisenschmelzen hat auch die Ausfällung von Stickstoff mit Titan als Titancarbonitrid bei fallender Temperatur eine begrenzte Bedeutung⁽²³⁾.

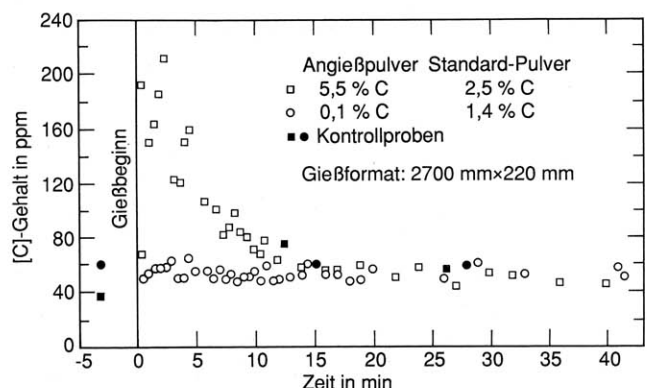


Bild 6. Einfluß des Angießpulvers auf den Verlauf des [C]-Gehaltes in der Stranggießkokille⁽²²⁾

Bei der Stahlerzeugung nach dem *Konverterverfahren* werden in der Hauptentkohlungsphase CO-Abgasströme von mehr als $6 \text{ m}^3 \text{ (S.T.P.) min}^{-1}$ erreicht. Rechnungen nach dem Konzept der transitorischen Spülgasung unter Gleichgewichtsbedingungen²⁴) ergeben, daß hohe Stickstoffausgangswerte bis Blasende auf wenige ppm abgebaut sein sollten. In der Tat erweist sich das Konverterfrischverfahren als effektiver Entstickungsprozeß mit [N]-Endwerten um und auch deutlich unter 20 ppm. Voraussetzung ist allerdings, daß der Blassauerstoff einen sehr niedrigen $\{N_2\}$ -Gehalt aufweist^{25)–27)}.

Die genauere Untersuchung der [N]-Bewegung im Konverter zeigt, daß die *Entstickungsbedingungen* gegen Blasende deutlich verschlechtert sind und sich in ihr Gegenteil verkehren können. In der Endphase des Prozesses steigt nämlich der $\{N_2\}$ -Gehalt des Abgases an, weil die Entkohlungsreaktion ausläuft und der angebotene Sauerstoff überwiegend durch die Eisenverschlackung verbraucht wird. Hinzu kommt, daß Luft in den Reaktionsraum eindringt, ein Effekt, der vermutlich mit Abgaspulsationen am Konvertermund in Zusammenhang steht. **Bild 7** zeigt im oberen Teil den Verlauf des Abgasmengenstromes sowie seinen $\{N_2\}$ -Gehalt in Abhängigkeit von der Blaszeit²⁸⁾. Im unteren Bildteil sind die aus dem $\{N_2\}$ -Partialdruckverlauf berechneten [N]-Gleichgewichtswerte sowie die in verschiedenen Untersuchungen festgestellten [N]-Gehalte angegeben^{26)–29)}. Die beiden Kurven überschneiden sich bei rd. 75 % Blasdauer; vor diesem Zeitpunkt fand eine

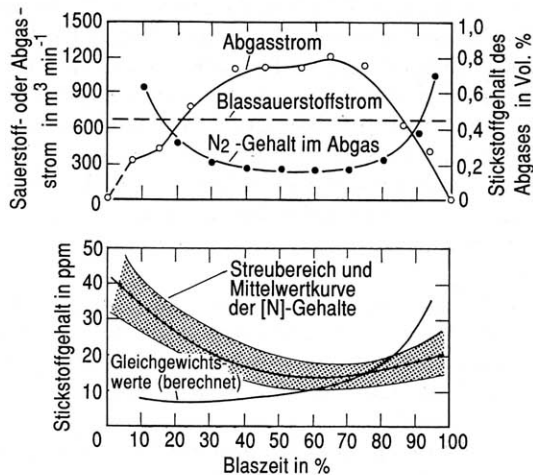


Bild 7. Stickstoffbewegung im LD-Konverter²⁸⁾

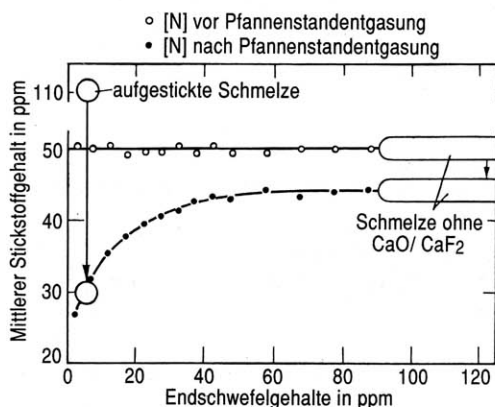


Bild 8. Mittlerer Stickstoffgehalt vor und nach der Vakuumbehandlung³²⁾

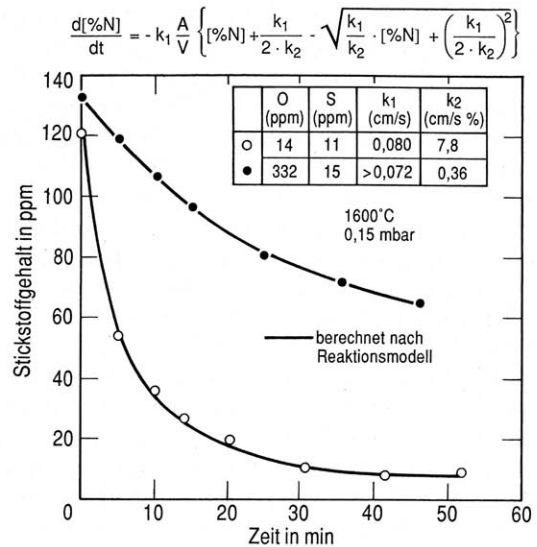


Bild 9. Entstickung unter vermindertem Druck bei hohen und niedrigen Sauerstoffgehalten⁴⁰⁾

Entstickung, nach diesem Zeitpunkt eine Aufstickung der Stahlschmelze statt. Es sei darauf hingewiesen, daß die Stickstoffbewegung im Konverter über die hier erörterten Zusammenhänge hinausgehend noch weitere Aspekte aufweist^{27)–30)–31)}. Bei dem in Bild 7 dokumentierten günstigen Prozeßergebnis kommt es entscheidend darauf an, die Konverter-Endwerte bis in die Stranggießkokille durch eine geeignete Abstich- und Abschirmtechnik weitgehend unverändert zu erhalten.

Bei der *Vakuumbehandlung von Stahlschmelzen* liegen die [N]-Gleichgewichtswerte um 10 ppm bei 1600 °C und Druckabsenkung auf rd. 0,5 mbar Stickstoff. Diese Grenze ist niedriger, wenn die Schmelze gleichzeitig intensiv mit Argon gespült wird. Trotz dieser vergleichsweise günstigen Lage des Gleichgewichtes stellt man bei mittleren [N]-Ausgangsgehalten im Verlauf der Vakuumbehandlung allgemein eine nur geringe Abnahme des Stickstoffgehaltes fest. Im Gegensatz zu dieser Erfahrung wurde jedoch neuerdings gezeigt, daß in Vakuumstandentgasungsanlagen durchaus beträchtliche Entstickungsgrade erreicht werden können. **Bild 8** belegt verbesserte Prozeßergebnisse bei vollberühigten Stahlschmelzen mit sinkendem Schwefelgehalt³²⁾.

Die Erklärung für diese Befunde hat die Grundlagenforschung geliefert, indem sie zeigen konnte, daß die Aufstickungs- und die Entstickungskinetik von den grenzflächenaktiven Elementen Sauerstoff und Schwefel mitbestimmt werden^{33)–39)}. Die in **Bild 9** dargestellten Ergebnisse von Laborversuchen an induktiv gerührten Vakuum-Schmelzen belegen, daß bei hohen [O]-Gehalten für die Entstickungsgeschwindigkeit niedrige Werte, bei kleinen [O]-Gehalten dagegen große Werte zu erwarten sind⁴⁰⁾. Die Versuchsergebnisse wurden in einem *Modell der [N]-Übergangskinetik* zusammengefaßt. Danach sind beim Übergang von Stickstoff aus der Stahlschmelze in das Vakuum zwei geschwindigkeitsbeeinflussende Teilschritte hintereinandergeschaltet: Stofftransport durch die Diffusionsgrenzschicht auf der Metallseite, gekennzeichnet durch den Stoffübergangskoeffizienten 1. Ordnung k_1 , und Rekombination von N_{ad} -Atomen zu $N_{2,ad}$ -Molekülen in der Schmelzenoberfläche, gekennzeichnet durch den kineti-

schen Koeffizienten 2. Ordnung k_2 . Die entsprechende Gleichung ist im oberen Teil von Bild 9 angegeben. Wie aus Bild 10 hervorgeht, fällt k_2 mit steigenden Gehalten an Sauerstoff und Schwefel, entsprechend sinkt die Entstickungsgeschwindigkeit nach obiger Gleichung ab³⁹⁾⁴⁰⁾. Die durchgezogenen Kurven in Bild 9 wurden mit den k_2 -Werten von Bild 10 berechnet. Grundlagenforschung und Prozeßtechnik liefern nunmehr ein konsistentes Bild der Entstickungskinetik von Stahlschmelzen: Nur bei der Vakuumbehandlung desoxidierten und entschwefelter Schmelzen ist ein wesentlicher Entstickungseffekt zu erwarten³²⁾⁴¹⁾.

Entphosphorung. Bei dem Vorhaben, [P]-Gehalte unter rd. 80 ppm in Stahlschmelzen einzustellen, schien es bis vor kurzem notwendig, nach einem *zweistufigen Prozeß* zu verfahren: entweder entsprechend der Kombination Vorentphosphorung von Roheisen/Konverterprozeß oder entsprechend der Kombination Konverterprozeß/Nachentphosphorung des Rohstahls. Der erste Verfahrensweg wird heute in Japan in beträchtlichem Umfang genutzt⁴²⁾⁴³⁾. Der zweite Verfahrensweg hat sich später durch den Einsatz von Pffannenöfen im Stahlwerk erschlossen⁴⁴⁾⁴⁵⁾. Neuerdings ist es gelungen, auch *einstufig* allein im *LD-Konverter* in nur einer Blasphase sehr niedrige [P]-Endwerte einzustellen. Zu diesem Zweck sind zwei Maßnahmen notwendig:

- Erstens die Anpassung der Roheisenzusammensetzung an das Verfahrensziel. Dabei hat sich bei [P]-Gehalten um 0,1 % vor allem die Herabsetzung des [Mn]-Gehaltes auf Werte deutlich unter 0,3 % als wesentlich erwiesen;
- zweitens die weitgehende Ausnutzung des Reaktionspotentials der Konverterschlacke. In dieser Hinsicht ist die Inertgaseinleitung durch den Konverterboden nach dem Konzept des „kombinierten Blasens“ eine unentbehrliche Hilfsttechnik.

Betrachtet man zunächst die Entphosphorungsgleichgewichte zwischen *kalkgesättigten Schlacken* und [P]-haltigen Stahlschmelzen, so zeigt Bild 11 Ergebnisse neuer Untersuchungen⁴⁶⁾⁴⁷⁾. Der grundsätzliche Verlauf der Kurven ist seit langem bekannt; er wurde bereits vor rd. 30 Jahren angegeben⁴⁸⁾⁵¹⁾. Die damalige Analytik wies allerdings keine ausreichende Präzision im Bereich kleiner 100 ppm [P] auf, so daß die vermeintlichen Gleichgewichtswerte zu hoch ausfielen. Bemerkenswert ist der Einfluß des SiO_2 -Gehaltes der Schlacke auf die Gleichgewichtslage: im Bereich der Kalksättigung fallen die [P]-Werte entgegen der Erwartung mit steigendem SiO_2 -Gehalt ab⁴⁶⁾⁴⁷⁾⁵²⁾.

Aus Bild 11 ergeben sich wesentliche Schlüsse hinsichtlich einer auf die Erzielung niedrigster [P]-Endwerte abgestellten Konverterprozeßtechnik:

- Um den plateauartigen [P]-Gleichgewichtswert von rd. 50 ppm deutlich zu unterschreiten, ist es notwendig, den (P_2O_5) -Gehalt der Schlacke auf weniger als 1,5 % herabzusetzen. Dieses Ziel erfordert die Senkung der [P]-Ausgangswerte oder die Erhöhung der Schlackenmenge oder beide Maßnahmen.
- Bezieht man das Element Silizium in die Betrachtungen mit ein, so erweist es sich als nicht zweckmäßig, den [Si]-Gehalt des Roheisens im oder außerhalb des Hochofens vorrangig abzusenken, wenn Stahlschmelzen mit niedrigsten [P]-Gehalten im Einstufenverfahren erzeugt werden sollen. Der vom [Si]-Eintrag abhängige Kalksatz bestimmt schließlich die Schlackenmenge und hat damit

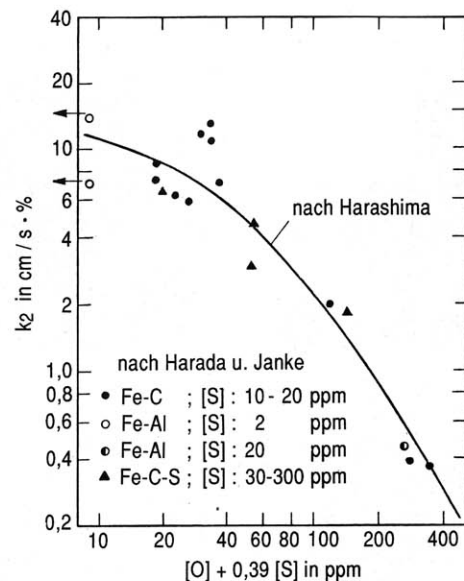


Bild 10. Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung in Abhängigkeit vom Gehalt an oberflächenaktiven Elementen bei reduziertem Druck³⁹⁾⁴⁰⁾

unmittelbaren Einfluß auf das Entphosphorungsergebnis.

Im Konverterprozeß entwickelt sich die Zusammensetzung der *reaktiven Schlacke* bei niedrigen [Si]-Ausgangsgehalten nach dem sogenannten „Kalkferrit-Weg“, bei höheren [Si]-Ausgangsgehalten nach dem sogenannten „Kalksilikatweg“, wobei dann in der Regel die Ausscheidungsfläche des $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ durchquert wird⁵³⁾⁵⁴⁾. Die Untersuchung von Konverterschlacken aus einem frühen Prozeßstadium mit einer Mikrosonde nach der Methode des „concentration mapping“ ergab nach Bild 12 größere Ausscheidungen von $2 \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ in einer Grundmasse von CaO/FeO_n -Phasen⁵⁵⁾⁵⁷⁾. Weiter zeigt sich, daß das ausgefällte Disilikat auch im technischen Prozeß erhebliche Mengen an Phosphaten in fester Lösung aufnimmt. Die Ausfällung der eisenarmen $\text{C}_2\text{S}/\text{C}_3\text{P}$ -Mischkristalle hat einen günstigen Einfluß auf die frühen Entphosphorungsstadien im LD-Prozeß.

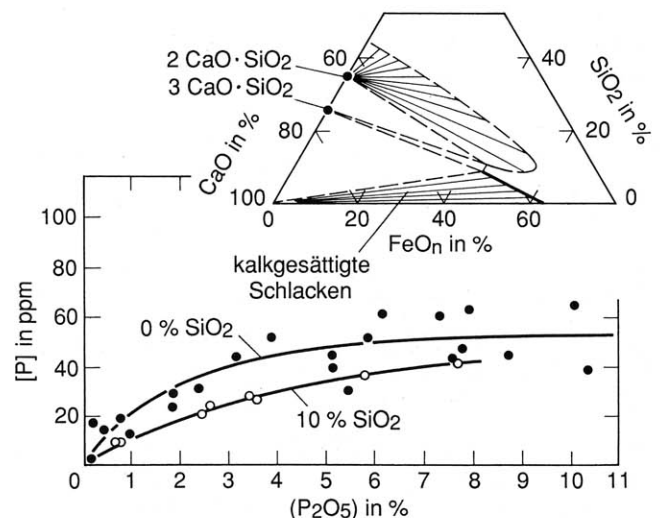


Bild 11. Entphosphorungsgleichgewichte mit kalkgesättigten $\text{CaO}-\text{FeO}_n-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$ -Schlacken bei 1600°C ⁴⁶⁾

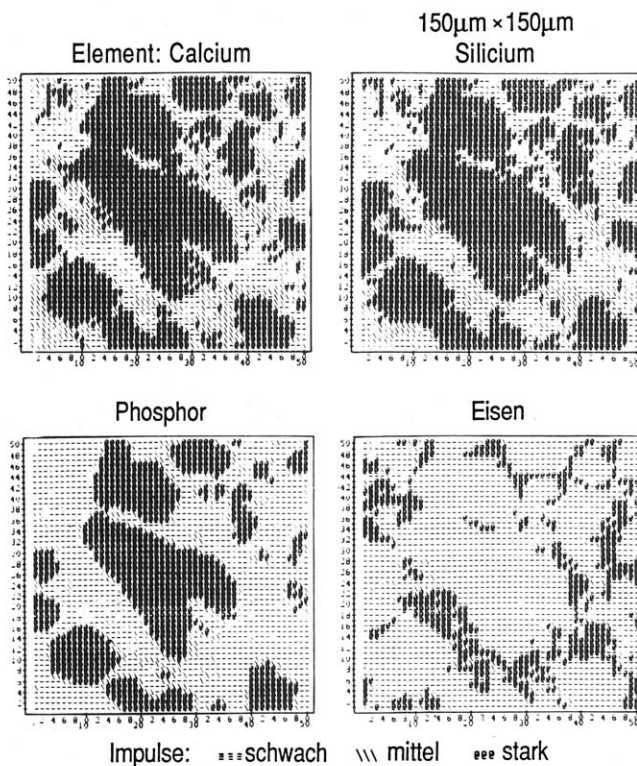


Bild 12. Phasen in einer frühen Konverterschlacke⁵⁵⁾⁵⁶⁾

Wie bereits hervorgehoben, kommt dem Element *Mangan* für den Ablauf der Entphosphorung im Konverter eine besondere Bedeutung zu^{58)–60)}. Aus Bild 13 geht hervor, daß die [P]-Endwerte in nur einer Blasphase recht sicher unter 60 ppm gesenkt werden können, wenn die [Mn]-Endgehalte unter 0,08 % und die P_2O_5 -Gehalte unter 1,5 % liegen; das bedeutet eine Begrenzung der Mangan-Ausgangsgehalte zweckmäßigerweise auf rd. 0,2 %⁵⁶⁾. Die Ursache für den Effekt ist vielschichtig: Bei kleinen [Mn]-Gehalten verläuft die Eisenoxidbildung rascher, die Kalkauflösung zügiger, die [P]-Verschlackung weniger gehemmt. Die stabile Einbindung der Phosphate in ausgefallte Silikatmischkristalle unterdrückt die Rückphosphorung in der Hauptentkohlungsphase.

Schließlich ist es notwendig, die kombinierte Blasteknik mit dem Ziel zu optimieren, bei Blasende gleichgewichtsnaher Phosphor-Verteilungswerte zwischen Stahlschmelze und Schlacke zu erreichen.

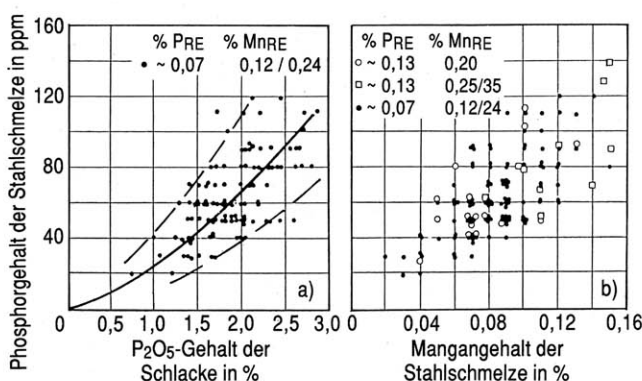


Bild 13. Endphosphorgehalte in Abhängigkeit vom [Mn]-Gehalt der Stahlschmelze und dem (P_2O_5)-Gehalt der Schlacke⁵⁶⁾

Die Phosphatkapazität der oxidierenden Kalkschlacken steigt mit fallender Temperatur an⁶¹⁾. Bei dieser Sachlage erweist sich der *Pfannenofen* als attraktive Ergänzung im Anlagenbestand eines Stahlwerkes: Es können dann die Konverterabstichtemperaturen gesenkt werden mit der Folge verbesserter Entphosphorungsergebnisse. Der Pfannenofen kann aber auch als eigenständige, sekundärmetallurgische Entphosphorungsstufe genutzt werden, wie in Bild 14 dargestellt⁶²⁾. Bei der zweistufigen Variante des Verfahrens wurden 250-t-Schmelzen mit $CaO/CaF_2/FeO_n$ -Schlacken auf Werte von 10 ppm [P] – bei Startwerten von rd. 80 ppm [P] aus dem Konverter – raffiniert. Der [P]-Gehalt steigt anschließend durch Eintrag über Legierungselemente und durch Reduktion aus unvollkommen abgezogenen Schlacken wieder an. Auf das generelle Problem der Schlackenüberführung aus Oxidationsstufen in Reduktionsstufen und die damit verbundene Rückphosphorung wurde bereits eingangs hingewiesen.

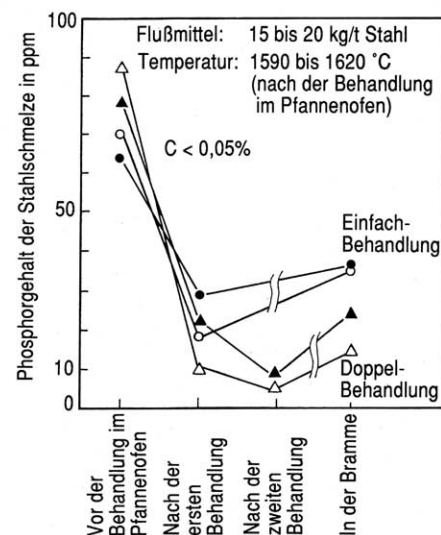


Bild 14. Entphosphorung im Pfannenofen⁶²⁾

Entschwefelung. Die Prozeßtechnik der Entschwefelung von Stahlschmelzen hat in den letzten fünfzehn Jahren einen bemerkenswerten Entwicklungsverlauf genommen:

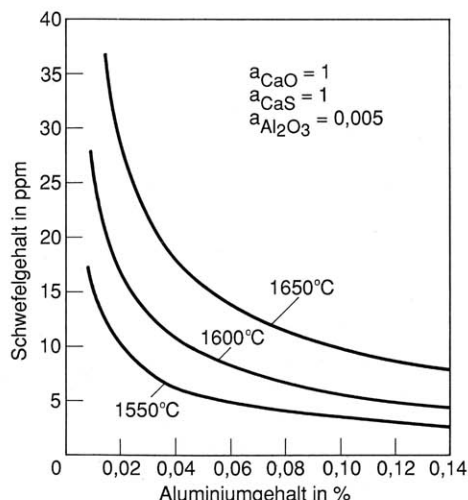
- Der technische Durchbruch ist durch Einblasen von $CaSi$ oder CaC_2 in große Schmelzentiefen gekennzeichnet⁶³⁾⁶⁴⁾;
- in der Folgezeit wurden Einblasmittel auf der Basis CaO/CaF_2 erprobt und zunehmend verwendet⁶⁵⁾⁶⁶⁾;
- aus diesen Erfahrungen entwickelte sich schließlich die Prozeßtechnik des Intensivspülens mit durchreduzierten, kalkgesättigten Pfannenschlacken⁶⁷⁾;
- die Verwendung von Calcium und seinen Legierungen beschränkt sich heute im wesentlichen auf eine Endbehandlung der Schmelze zur Umlösung und Einförmung von Tonerdeinschlüssen mit dem Ziel, den oxidischen Reinheitsgrad und die Vergießbarkeit zu verbessern⁶⁸⁾.

Es muß hervorgehoben werden, daß die Stahlentschwefelungsverfahren auf die gesamte metallurgische Prozeßtechnik befruchtend gewirkt haben. Als Beispiele seien genannt: Pulsationsarme pneumatische Fördertechnik bei Gegendruck, verbesserte Phasentrennung beim Leeren metallurgischer Gefäße, Einführung der Spülsteintechnik, Verbesserung der feuerfesten Pfannenzustellung.

Tafel 1. Entschwefelung von Stahlschmelzen mit Kalk-Tonerde-Schlacken

$(\text{CaO}) + [\text{S}] \rightleftharpoons (\text{CaS}) + [\text{O}]$ $K_1 = \frac{a_{[\text{O}]} \cdot a_{\text{CaS}}}{a_{[\text{S}]} \cdot a_{\text{CaO}}}$ $\log K_1 = -\frac{5604}{T} + 1,478$ $1600^\circ\text{C}; a_{\text{CaO}} = 1; a_{\text{CaS}} = 1$ $[\% \text{S}] \cong 33 [\% \text{O}]$
$3 (\text{CaO}) + 3 [\text{S}] + 2 (\text{Al}) \rightleftharpoons 3 (\text{CaS}) + (\text{Al}_2\text{O}_3)$ $K_2 = \frac{a_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot a_{\text{CaS}}^3}{a_{\text{CaO}}^3 \cdot a_{[\text{S}]}^3 \cdot a_{[\text{Al}]}^2}$ $\log K_2 = \frac{48127}{T} - 16,304$

Die Gleichgewichtslage der Entschwefelungsreaktion mit Kalk ist befriedigend genau bekannt⁽⁶⁹⁾⁷⁰⁾; die größte Unsicherheit liegt noch in der *freien Bildungsenthalpie von CaO*⁷¹⁾. Thermodynamische Rechnungen führen zu den in **Tafel 1** dargestellten Zahlenwertgleichungen. Es gelten die Bezugzustände „verdünnte Lösung“ für die Komponenten der Metallschmelze und „reiner Stoff“ für die Komponenten der Schlackenphase. Weiter soll der Sonderfall der gleichzeitigen *Doppelsättigung der Schlackenphase* an Kalk und Calciumsulfid erörtert werden. Es folgt dann für die Kopplung von Schwefelgehalt und Sauerstoffgehalt in der Stahlschmelze die im oberen Tafelteil angegebene Zahlenwertgleichung. Der hohe und nur schwach von der Temperatur abhängige Proportionalitätsfaktor von rd. 30 stellt eine durchaus nachteilige Begrenzung der Entschwefelungswirksamkeit im hier betrachteten System durch die Thermodynamik dar. Am Ende ist dieser Befund auf die generell höhere thermodynamische Stabilität von Oxiden im Vergleich zu Sulfiden zurückzuführen. Um eine ausreichende Raffinationswirkung zu erzielen, ist es also notwendig, die Entschwefelung der Stahlschmelze mit ihrer Desoxidation zu kombinieren. Bei Desoxidation mit Aluminium gelten die im unteren Teil der Tafel angegebenen Zahlenwertgleichungen. In kalkgesättigten CaO/CaS/SiO₂/Al₂O₃-Schlacken ist für die Aktivität von Al₂O₃ ein Wert von rd. $5 \cdot 10^3$ anzunehmen⁷²⁾⁷³⁾.

**Bild 15.** Gleichgewichte der Entschwefelung mit CaO–Al₂O₃-Schlacken

In **Bild 15** sind *Rechenergebnisse* für die Gleichgewichtslage der betrachteten Entschwefelungsreaktion dargestellt: Niedrige Prozeßtemperaturen und vergleichsweise hohe Al-Gehalte (d. h. auch ausreichende Pufferkapazität des Systems gegen Sauerstoff) begünstigen den Entschwefelungsprozeß. Bei Entfernung von der Kalksättigung – meist bedingt durch zu hohe Al₂O₃-Gehalte – ergeben sich ansteigende Schwefel-Gleichgewichtswerte mit der Folge einer unzureichenden Raffination. Auf der anderen Seite ist noch ein prozeßtechnischer Freiheitsgrad gegeben, um die Gleichgewichtslage zu verbessern: Mit sinkender CaS-Aktivität in der Schlacke sinkt der Schwefelgehalt der Stahlschmelze. Diese Bedingung kann man durch erniedrigte Schwefelausgangsgelalte oder durch erhöhte Schlackenmengen herbeiführen. Bei Zielvorstellungen unter 50 ppm Schwefel wird deshalb in der Regel die Stahlschmelzenentschwefelung mit einer weitgehenden Roheisenentschwefelung zu einem zweistufigen Raffinationsverfahren kombiniert. – Auch die Tiefstentschwefelung nahezu Al-freier, Mangan/Silicium-beruhigter Stahlschmelzen ist technisch machbar: Nach vollständigem Abschlacken der Pfannenschmelze mit der sogenannten „Vacuum-Slag-Cleaner“-Einrichtung werden SiO₂-arme, CaO (62 %)/Al₂O₃ (18 %)/CaF₂ (20 %)-Schlacken aufgebracht und im Pfannenofen niedergeschmolzen. Nach der Intensivspülphase liegen die Endwerte unter 10 ppm Schwefel⁷⁴⁾.

In bezug auf die *Umsetzungsgeschwindigkeit* von gelöstem Schwefel mit CaO/Al₂O₃-Schlacken als Extraktionsphase haben sich bei optimierten thermodynamischen Bedingungen zwei Haupteinflußgrößen herausgeschält: die Fluidität der Schlacke und die Spülintensität. In der Regel enthalten die Topschlacken Flußspat als Flußmittel, die Gaszufuhr wird nach dem Konzept des Intensivspülens auf Raten oberhalb 5 l (S.T.P.) min⁻¹t⁻¹ eingestellt. Beide Maßnahmen verstärken den Stofftransport von Schwefel aus der Metall- in die Schlackenphase. Bis jetzt ist nicht ausreichend geklärt, inwieweit bei dieser Prozeßtechnik auch Emulgierprozesse den Ablauf der Reaktion vorteilhaft beeinflussen. Der Ablauf der Entschwefelung wird empfindlich durch sauerstoffabspaltende Oxide in der Schlacke, wie Fe-Oxide, P₂O₅, MnO und auch SiO₂, gestört. Für eine effektive Stahlentschwefelung ist also der schlackenfreie Konverterabstich unabdingbar. Die Erfahrung zeigt, daß die Entschwefelung erst dann voll wirksam wird, wenn der Gehalt an FeO und MnO rd. 1 % unterschreitet⁷²⁾.

Zum Mechanismus der *Mikrokinetik* liegen neue und aufschlußreiche Forschungsergebnisse vor. In **Bild 16** ist der Verlauf des in Laborversuchen unter definierten Strömungsbedingungen gemessenen Stoffübergangskoeffizienten *k* dargestellt⁷⁵⁾. Mit steigendem Schwefelgehalt steigt *k* an, erreicht ein Maximum und fällt dann wieder ab. Die Autoren konnten zeigen, daß sich im Bereich ansteigender Werte zunehmend Grenzflächenturbulenzen ausbilden, die den Stofftransport beschleunigen. Bei diesem Effekt spielt offenbar die starke Senkung der Grenzflächenspannung durch Schwefel eine auslösende Rolle. Jenseits des Maximums werden die Grenzflächenturbulenzen durch heterogen ausgeschiedenes CaS wieder gedämpft, der Stoffübergangskoeffizient fällt ab.

Bei Eintrag sauerstoffabspaltender Oxide in die Raffinationsschlacke ergeben sich ausgeprägte *Rückschwefelungseffekte*. Die Zugabe des Oxidationsmittels Fe₂O₃ löst nach **Bild 17** eine Sturzflut von Schwefel in die Metallphase

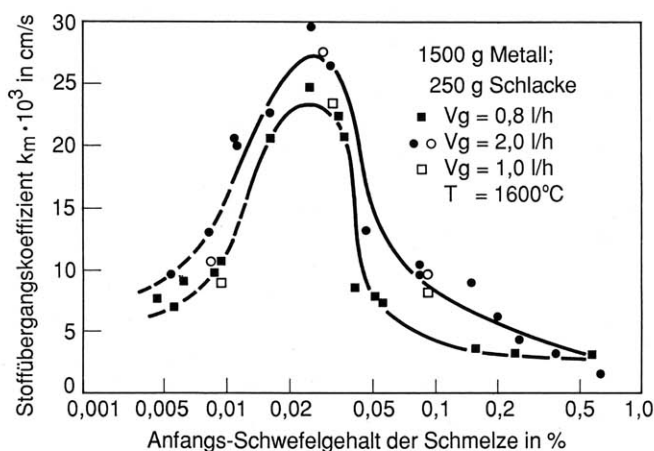


Bild 16. Verlauf des Stoffübergangskoeffizienten in Abhängigkeit vom Schwefelgehalt der Stahlschmelze⁷⁵⁾

aus⁷⁵⁾. Die gemessenen Stoffübergangskoeffizienten waren für die Rückreaktion bis zu 29fach größer als für die Hinreaktion. Es ist zu vermuten, daß Grenzflächenturbulenzen und Emulgiereffekte durch den gleichzeitig-gleichsinnigen Übergang der grenzflächenaktiven Elemente Schwefel und Sauerstoff in besonders starkem Maße angefacht werden.

Raffination chromlegierter Stahlschmelzen. Bei der Erschmelzung und Feinung legierter Stahlsorten unterliegen die in Frage stehenden Raffinationsreaktionen Beschränkungen, die im wesentlichen auf das Legierungselement *Chrom* zurückzuführen sind: Chrom zeigt in der Metallschmelze eine ausgeprägte, aktivitätssenkende Wechselwirkung mit [N], [C], [O] und in geringerem Maße auch mit [S]. Da Nickel, Mangan und Molybdän in hohen Konzentrationen vorhanden sein können, muß auch deren Einfluß auf die Mischphasenthermodynamik berücksichtigt werden. Weiterhin vermindert die Oxidation von [Cr] zu (Cr_2O_3) deutlich das zulässige Sauerstoffpotential im Reaktionssystem⁷⁶⁾⁷⁷⁾. Es sind also bei legierten Stahlschmelzen im Vergleich zu unlegierten erschwerte Prozeßbedingungen bei der Schmelzenfeinung zu erwarten; nur die Entschwefelung bildet in dieser Hinsicht eine Ausnahme.

Entkohlung. Betrachtet man die Entkohlung chromhaltiger Schmelzen, so ergeben sich Grenzen, die durch die

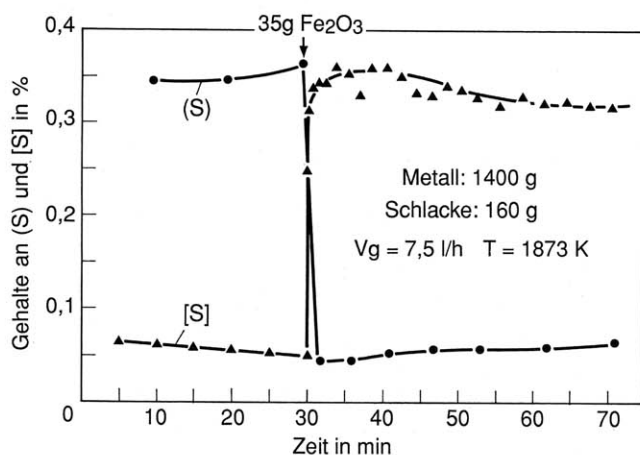


Bild 17. Zeitlicher Verlauf der Schwefelgehalte in Metall und Schlacke bei Reaktionsumkehr⁷⁵⁾

Gleichgewichtslage der Chrom-Verschlackungsreaktion gezogen sind. Thermodynamische Rechnungen zeigen, daß die unerwünschte Chromverschlackung mit steigender Temperatur zugunsten der beabsichtigten Entkohlung zurückgedrängt wird⁷⁶⁾⁷⁸⁾. Weiterhin ist es notwendig, den CO-Partialdruck im System abzusenken, entweder durch Verminderung des Gesamtdruckes entsprechend dem VOD-Verfahren oder durch Zumischen von Inertgas entsprechend dem AOD-Verfahren. Bei optimierter kombinierter Blastechnik liegen die Endkohlenstoffgehalte beim AOD-Verfahren um 100 ppm. Beim VOD-Verfahren bestehen die zusätzlichen Möglichkeiten der Druckabsenkung sowie einer genaueren Kontrolle der beginnenden Chromverschlackung⁷⁹⁾, so daß durch weitergehende Ausnutzung des thermodynamischen Reaktionspotentials Endwerte von 50 ppm Kohlenstoff erreicht werden können. Neuerdings ist versucht worden, die CO-Bildungsgeschwindigkeit durch Einblasen sauerstoffabspaltender Pulver – wie z. B. NiO oder Cr_2O_3 – zu beschleunigen⁸⁰⁾⁸¹⁾. Diese Technik führt auch zu herabgesetzten Stickstoffgehalten.

Entstickung. In **Bild 18** ist die [N]-Löslichkeit in verschiedenen, chromlegierten Stahlschmelzen in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Stickstoffdruck von 1 bar aufgetragen⁸²⁾. Im Vergleich zu unlegierten Schmelzen liegen die [N]-Werte hier um den Faktor 5 bis 10 höher. Ursache für den Befund ist die bekannt starke Wechselwirkung zwischen gelöstem Chrom und gelöstem Stickstoff⁸³⁾. Bemerkenswert ist weiterhin die fallende Löslichkeit mit steigender Temperatur. Bei der Erzeugung von chromhaltigen Stählen nach dem AOD- oder dem VOD-

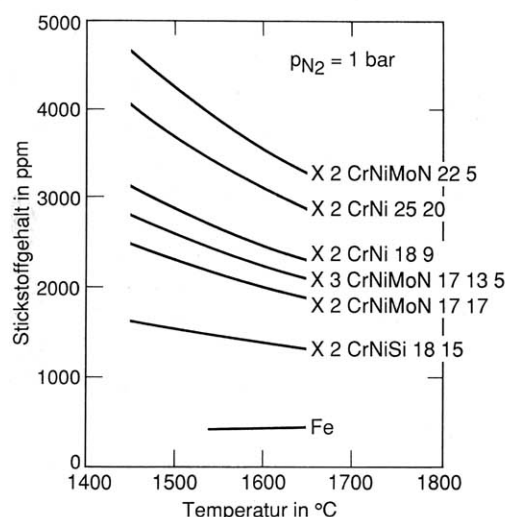


Bild 18. Gleichgewichtsgehalte an Stickstoff in chromhaltigen Stahlschmelzen⁸²⁾

Verfahren werden üblicherweise Endwerte um 6 bis 8 % der im Bild angegebenen Sättigungswerte erreicht⁸⁴⁾. Das Niveau der Stickstoffendgehalte liegt bei diesen Schmelzen also wesentlich höher als bei unlegierten Stählen. Eine Verbesserung der Verfahrensergebnisse erfordert zusätzliche Maßnahmen wie Steigerung der Argon-Blasrate, Verlängerung der Prozeßdauer, Vermeidung jeglichen Stickstoff-Zutritts zur Schmelze. Interessant ist die Feststellung, daß sich der [N]-Übergang um rd. den Faktor 3 beschleunigt, wenn man die Sauerstoffblasphase im VOD-Verfahren zwi-

schenzeitlich bei rd. 1 % Kohlenstoff unterbricht und den Druck absenkt⁸¹). Diese Methode vermindert das Sauerstoffpotential in der Gas/Metall-Grenzfläche und setzt damit entsprechend den obigen Ausführungen die Hemmschwelle für den Stickstoffübergang herab.

Entphosphorung. Das größte Problem in der Feinung von chromhaltigen Schmelzen stellt die Entphosphorung dar: Sie ist bei *oxidativer Refinement* durch die einsetzende Chromverschlackung begrenzt. Prozentuale Entphosphorungsgrade von rd. 60 % werden nur unter Sonderschlacken, z. B. vom Typ $\text{BaO}/\text{BaCl}_2/\text{Cr}_2\text{O}_3$, und Mengen von rd. 100 kg/t in einer Art Vorbehandlungsstufe nach Oxidation des Siliciums erreicht⁸⁵).

Die Grundlagenforschung hat neuerdings gezeigt, daß eine effektive Entphosphorung auch unter scharf *reduzierenden Bedingungen* möglich ist^{86)–90}). In **Bild 19** ist das amphotere Reaktionsverhalten von Phosphor in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck für eine Temperatur von 1550 °C dargestellt⁹⁰): Bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck bilden sich in der Schlacke Phosphid- bei hohen Sauerstoffpartialdrücken Phosphationen. Die technische Nutzung der (Ca_3P_2) -Reaktion stellt extreme Anforderungen an die Prozeßbedingungen: Feuerfeste Zustellung in Kalk oder zumindest in Dolomit, Topschlacken auf der Basis CaO/CaF_2 , kein Sauerstoffzutritt, Reaktionsführung unter Überdruck oder bei Temperaturen unterhalb des Ca-Siedepunktes von 1483 °C. Diese extremen Bedingungen sind am ehesten noch bei dem Elektro-Schlacke-Umschmelzverfahren einzuhalten, bei dem es gelungen ist, den [P]-Gehalt hochchromhaltiger Stähle durch Ca-Behandlung auf unter 50 ppm abzusenken^{91)–92}). Ein willkommener Nebeneffekt der Entphosphorung mit Calcium bei extrem niedrigem Sauerstoffpotential ist die gleichzeitig ablaufende Refinement von Begleitelementen der Gruppen Vb (N, As, Sb, Bi) und VIb (S, Se, Te) des Periodensystems der Elemente^{86)–87)–92}).

Zur Zeit wird ein *Verfahrensweg* erörtert, durch Mischen von Schmelzen aus der reduzierenden und aus der oxidierenden Prozeßroute entsprechend **Bild 20** Endwerte von rd. 100 ppm [P] zu erreichen⁹³): Die erste Schmelze mit 45 % Cr und 1 % C wird mit Ca oder CaC_2 bei einem Wirkungsgrad von rd. 55 % auf etwa 150 ppm entphosphort und anschließend nach dem VOD-Verfahren entkohlt. Der [P]-Gehalt der zweiten, unlegierten Schmelze wird durch Extraktion mit eisenoxidreichen, kalkgesättigten Schlacken auf etwa 20 ppm gesenkt. Nach dem Mischen der beiden Schmelzen liegt der [P]-Gehalt unter 100 ppm. Es ist noch anzumerken, daß die Schlacken aus der reduzierenden Refinement einer oxidierenden Nachbehandlung bedürfen, um Ca_3P_2 in beständige Phosphate zu überführen⁹⁴). Der erörterte Verfahrensvorschlag ist sehr komplex und dokumentiert die großen Probleme bei der Entphosphorung *hochchromhaltiger Schmelzen*. Bei extremen Anforderungen ist man infolgedessen auf die Auswahl [P]-armer Einsatzstoffe angewiesen.

In bezug auf die Entschwefelung *chromhaltiger Stahlschmelzen* erweist sich die Situation als weniger problematisch: In VOD- und AOD-Reaktoren werden Entschwefelungsgrade erreicht, die denen unlegierter Schmelzen vergleichbar sind. Hierfür sorgen die im Prozeßablauf durchgeführte Reduktionsphase, die basische Zustellung der Reaktoren und die üblicherweise sehr hohen Begasungsraten. Die Endwerte liegen bei 30 ppm Schwefel und bei Bedarf auch darunter.

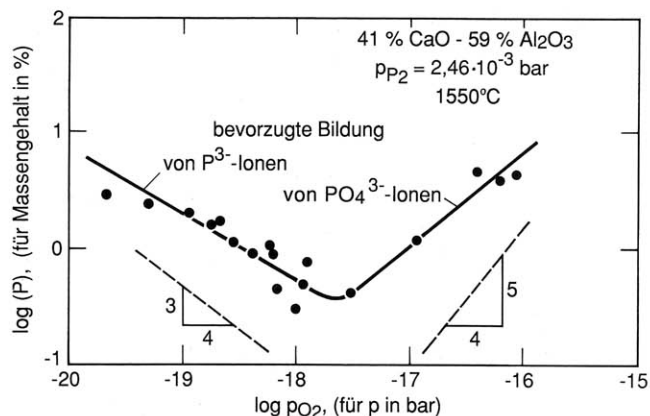


Bild 19. Phosphorgehalt der Schlacke in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck⁹¹)

Folgerungen. Ultra low carbon-, nitrogen-, phosphorus-, sulphur-steel; welche Perspektiven ergeben sich dann noch für die Zukunft? Grundgesetze der Thermodynamik und der Reaktionstechnik zeigen, daß eine weitere Hinausschiebung der jetzt erreichten Grenzen durch Erhöhung der Extraktionsmittelmenge, durch Verlängerung der Refinationszeit, durch verstärkte Belastung metallurgischer Vorstufen oder durch zusätzliche Prozeßstufen möglich ist. Das Problem mangelnder Temperaturreserve bei Mehrfachrefinement ist durch Einsatz des Pfannenofens lösbar. Sämtliche Maßnahmen bedeuten aber auch exponentiell steigende Kosten. Der angedeutete Weg kann also nur dann beschritten werden, wenn ein ausreichendes, d. h. kostentragendes, Verbesserungspotential in den Werkstoffeigenschaften gegeben ist. (S 27967)

Schrifttum

- ¹⁾ Schenck, H.; Steinmetz, E.: Wirkungsparameter von Begleitelementen flüssiger Eisenlösungen und ihre gegenseitigen Beziehungen. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1968.
- ²⁾ Schürmann, E.; Kunze, H.-D.: Arch. Eisenhüttenwes. 38 (1967) Nr. 8, S. 585/94 und Nr. 9, S. 685/89.
- ³⁾ Turkdogan, E. T.: Physicochemical Properties of Molten Slags and Glasses. The Metals Society, London 1983.
- ⁴⁾ Mills, K. C.: Ironmak. Steelmak. 15 (1988), Nr. 4, S. 175/94 und Nr. 5, S. 257/64.
- ⁵⁾ „Schlackenatlas. Slag atlas“. Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1981.
- ⁶⁾ Fine, H. A.; Gaskell, D. R. [Hrsg.]: Metallurgical Slags and Fluxes. Met. Soc. AIME, Warrendale, Penns. 1984.

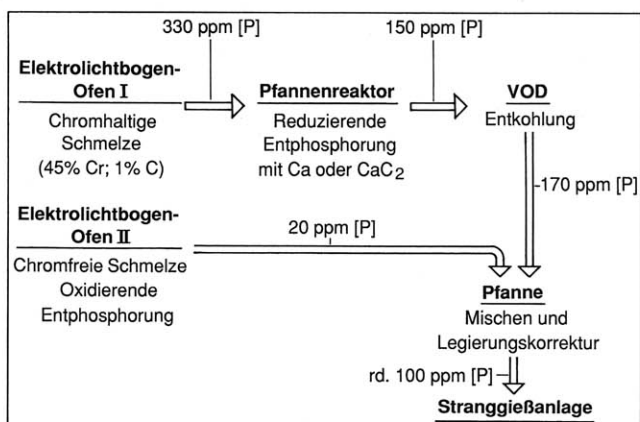


Bild 20. Duplex-Verfahren zur Einstellung niedriger [P]-Gehalte in 18% Cr-8% Ni-Stahlschmelzen⁹³)

- ⁷⁾ Duffly, J. A.; Ingram, M. N.; Sommerville, J. D.: J. Chem. Soc. Faraday Trans. 74 (1978) Nr. 6, S. 1410/19.
- ⁸⁾ Bergman, Å.: steel res. 60 (1989) Nr. 5, S. 191/94.
- ⁹⁾ Gaye, H.; Lehmann, J.; Riboud, P. V.; Welfringer, J.: Mém. Et. Sci. Rev. Métal. (1989), S. 237/44.
- ¹⁰⁾ Löscher, W.; Fix, W.; Wiemer, H.-E.: Stahl u. Eisen 105 (1985) Nr. 10, S. 581/87.
- ¹¹⁾ Schürmann, E.; Redenz, B.; Pluschkell, W.: Stahl u. Eisen 100 (1980) Nr. 24, S. 1450/57.
- ¹²⁾ Turkdogan, E. T.: Ironmak. Steelmak. 15 (1988) Nr. 6, S. 311/17.
- ¹³⁾ Fuwa, T.; Chipman, J.: Trans. Met. Soc. AIME 218 (1960) Nr. 10, S. 887/91.
- ¹⁴⁾ Haastert, H. P.; Hahn, F.-J.: Stahl u. Eisen 107 (1987) Nr. 19, S. 875/80.
- ¹⁵⁾ Ohji, M.; Tanizawa, K.; Kohtani, T.: Stahl u. Eisen 101 (1981) Nr. 16, S. 39/49.
- ¹⁶⁾ Sumida, N.; Fujii, T.; Oguchi, Y.; Morishita, H.; Yoshimura, K.; Sudo, F.: Kawasaki Steel, Techn. Rep. No. 8 (1983), S. 69/76.
- ¹⁷⁾ Kakiyama, S.; Sudo, F.; Fujii, T.: Oxygen Steelmaking Conf., Straßburg, Juni 1984, Preprints 3.7.
- ¹⁸⁾ Haastert, H. P.; Höffken, E.: Stahl u. Eisen 108 (1988) Nr. 22, S. 1060/64.
- ¹⁹⁾ Okimori, M.; Murase, A.; Nishino, Y.; Hyakutake, N.: 7. Int. Conf. Vakuum-Metallurgie, Tokyo, Nov. 1982.
- ²⁰⁾ Vorwerk, H.; Delhey, H.-M.; Schütz, P.: Stahl u. Eisen 102 (1982) Nr. 23, S. 1159/62.
- ²¹⁾ Kouriki, S.; Obana, T.; Shiota, Y.; Tanaka, M.: Scaninject V.; Luleå, Juni 1989, Bd. 1, S. 642/59.
- ²²⁾ Scheel, R.; Knoche, Ch.; Pluschkell, W.: Stahl u. Eisen, demnächst.
- ²³⁾ Schürmann, E.; Münscher, F.; Ender, A.; Höffken, E.; Simon, R. W.: Stahl u. Eisen 109 (1989) Nr. 14/15, S. 709/16.
- ²⁴⁾ Geller, W.: Z. Metallkunde 35 (1943), S. 213/17.
- ²⁵⁾ Metz, P.; Decker, A.; Nepper, J.: Stahl u. Eisen 80 (1960) Nr. 1, S. 20/27.
- ²⁶⁾ Feldmann, U.; Fabian, K.; Mahn, G.; Nolle, D.: Stahl u. Eisen 93 (1973) Nr. 3, S. 85/93.
- ²⁷⁾ Marique, C.; Beyne, E.; Plamaers, A.: Ironmak. Steelmak. 15 (1988) Nr. 1, S. 38/42.
- ²⁸⁾ Bode, O.; Miska, H.; Berner, K.: Unveröffentlichte Ergebnisse der Stahlwerke Peine-Salzgitter AG.
- ²⁹⁾ Schürmann, E.; Münscher, F.; Hammer, R.; Pflipsen, H.-D.; Winterfeld, F.: Stahl u. Eisen 109 (1989) Nr. 7, S. 367/72.
- ³⁰⁾ Ende, H. vom; Liestmann, W. D.: Stahl u. Eisen 86 (1966) Nr. 19, S. 1189/1205.
- ³¹⁾ Normanton, A. S.: Ironmak. Steelmak. 15 (1988) Nr. 1, S. 33/37.
- ³²⁾ Bauer, K.-H.; Wagner, H.: Stahl u. Eisen 107 (1987) Nr. 9, S. 426/30.
- ³³⁾ Pehlke, R. D.; Elliott, J. F.: Trans. AIME 227 (1963), S. 844/55.
- ³⁴⁾ Inouye, M.; Choh, T.: Trans. ISIJ 8 (1968), S. 134/45.
- ³⁵⁾ Mori, K.; Suzuki, K.: Trans. ISIJ 10 (1970), S. 232/38.
- ³⁶⁾ Narita, K.; Koyama, S.; Makino, T.; Okamura, M.: Trans. ISIJ 12 (1972), S. 444/53.
- ³⁷⁾ Fruehan, R. J.; Martonik, L. J.: Metall. Trans. 11B (1980), S. 615/21.
- ³⁸⁾ Byrne, M.; Belton, G. R.: Metall. Trans. 14B (1983), S. 441/49.
- ³⁹⁾ Harashima, K.; Mizoguchi, S.; Kajioka, H.; Sakaruka, K.: Tetsu to Hagané 73 (1987), S. 1559/566.
- ⁴⁰⁾ Harada, T.; Janke, D.: steel res. 60 (1989), No. 8 S. 337/42.
- ⁴¹⁾ Kishida, T.; Kurisu, T.; Ushiyama, H.; Yajima, T.: Scaninject V, Luleå, Juni 1989, Bd. I, S. 577/96.
- ⁴²⁾ Ishihara, S.: IISI-Conf., Johannesburg, Süd-Afrika, März 1984.
- ⁴³⁾ Suitoh, M.; Kodama, M.; Take, H.; Hiwasa, S.; Yoshida, M.; Ohiwa, Y.: Kawasaki Steel Techn. Rep. Nr. 17 (1987), S. 9/17.
- ⁴⁴⁾ Regnitter, F.; Langner, K.; Ottmar, W.: Stahl u. Eisen 107 (1987) Nr. 19, S. 881/84.
- ⁴⁵⁾ Höffken, E.; Richter, H.; Wendorff, J.; Wolf, J.: Stahl u. Eisen 109 (1989) Nr. 19, S. 905/10.
- ⁴⁶⁾ Scheel, R.: Abschlußbericht zu dem EGKS-Projekt Nr. 7210-CB/105, Juni 1988.
- ⁴⁷⁾ Wrampelmeyer, J.-C.; Janke, D.: Abschlußbericht zu dem EGKS-Projekt Nr. 7210-CF/102, März 1987.
- ⁴⁸⁾ Knüppel, H.; Oeters, F.; Groß, H.: Arch. Eisenhüttenwes. 32 (1961) Nr. 5, S. 253/65.
- ⁴⁹⁾ Trömel, G.; Fix, W.; Fritze, H. W.: Arch. Eisenhüttenwes. 32 (1961) Nr. 6, S. 353/59.
- ⁵⁰⁾ Knüppel, H.; Oeters, F.: Stahl u. Eisen 81 (1961) Nr. 22, S. 1437/49.
- ⁵¹⁾ Trömel, G.; Fix, W.: Arch. Eisenhüttenwes. 33 (1962) Nr. 11, S. 745/55.
- ⁵²⁾ Riboud, P.; Gaye, H.; Grosjean, J. C.: Secondary Steelmaking for Product Improvement. The Metals Society, London 1984, S. 7.1/7.8.
- ⁵³⁾ Trömel, G.; Ullrich, W.; Willems, J.; Rudack, W.: Stahl u. Eisen 83 (1963) Nr. 20, S. 1226/34.
- ⁵⁴⁾ Koch, K.; Domröse, W.; Ganzow, J.: Schlacken in der Metallurgie, Verlag Stahl Eisen, Düsseldorf 1984, S. 207/19.
- ⁵⁵⁾ Schürmann, E.; Florin, W.; Höffken, E.; Ullrich, W.; Schicks, H.: Stahl u. Eisen 106 (1986) Nr. 23, S. 1273/80.
- ⁵⁶⁾ Schürmann, E.; Florin, W.; Sperl, H.: Stahl u. Eisen 107 (1987) Nr. 23, S. 1091/97.
- ⁵⁷⁾ Preßlinger, H.; Mayr, M.; Anthinger, K.; Hiebler, H.: Radex-Rundschau 1989 Nr. 1, S. 12/25.
- ⁵⁸⁾ Florin, W.; Schürmann, E.; Pflipsen, H.-D.; Hammer, R.: Thyssen Techn. Ber. 1987 Nr. 1, S. 5/19.
- ⁵⁹⁾ Schürmann, E.; Florin, W.; Hammer, R.; Ullrich, W.; Schicks, H.: Stahl u. Eisen 107 (1987) Nr. 17, S. 789/93.
- ⁶⁰⁾ Hiebler, H.; Sormann, A. R.; Presslinger, H.: 6th Proc. Techn. Conf. Proc., Washington DC, April 1986, S. 293/99.
- ⁶¹⁾ Meraikib, M.: steel res. 59 (1988) Nr. 10, S. 449/53.
- ⁶²⁾ Kikuchi, Y.; Takahashi, K.; Kawai, Y.; Kawakami, K.; Tenma, H.; Taguchi, K.: Scaninject III, Luleå Juni 1983, S. 13.1/13.21.
- ⁶³⁾ Förster, E.; Klapdar, W.; Richter, H.; Rommerswinkel, H.-W.; Spetzer, E.; Wendorff, J.: Stahl u. Eisen 94 (1974) Nr. 11, S. 477/85.
- ⁶⁴⁾ Knop, K.; Rommerswinkel, H.-W.: Arch. Eisenhüttenwes. 45 (1974) Nr. 8, S. 493/97.
- ⁶⁵⁾ Gruner, H.; Bardenheuer, F.; Rommerswinkel, H.-W.; Schulte, H.: Stahl u. Eisen 96 (1976) Nr. 20, S. 960/64.
- ⁶⁶⁾ Schürmann, E.; Bruder, R.; Nürnberg, K.; Schulz, E.: Stahl u. Eisen 99 (1979) Nr. 5, S. 181/86.
- ⁶⁷⁾ Gruner, H.; Wiemer, H.-E.; Bardenheuer, F.; Fix, W.: Stahl u. Eisen 99 (1979) Nr. 14, S. 725/36.
- ⁶⁸⁾ Faulring, G.; Farrell, J. W.; Hilty, D. C.: Iron and Steelmaker (1980) Nr. 2, S. 14/20.
- ⁶⁹⁾ Elliott, J. F.; Gleiser, M.; Ramakrishna, V.: Thermochemistry for Steelmaking, Bd. 1 u. Bd. 2, Reading/Mass., Palo Alto, London, 1973.
- ⁷⁰⁾ Barin, I.; Knacke, O.: Thermochemical properties of inorganic substances. Springer Verlag 1973, Berlin/Heidelberg/New York, Supplement 1977.
- ⁷¹⁾ Wakasugi, T.; Sano, N.: Met. Trans. 20 B (1989), Nr. 3, S. 431/33.
- ⁷²⁾ Usui, T.; Yamada, K.; Miyashita, Y.; Tanabe, H.; Hanmyo, M.; Taguchi, K.: Scaninject II, Luleå, Juni 1980, Preprints 12, S. 1/24.
- ⁷³⁾ Dimitrov, S.; Janke, D.: Vortrag im VDEh-Ausschuß met. Grundlagen, Berlin, Jan. 1988.
- ⁷⁴⁾ Inoue, S.; Usui, T.; Kikuchi, Y.; Teraoka, T.; Mori, H.: Scaninject V, Luleå, Juni 1989, Bd. 1, S. 597/623.
- ⁷⁵⁾ Deng, J. X.; Oeters, F.: steel res. demnächst.
- ⁷⁶⁾ Krivsky, W. A.: Met. Trans. 4 (1973), S. 1439/47.
- ⁷⁷⁾ Gorges, H.; Graf, H.; Lutz, H.; Oberhäuser, P.-G.; Mülders, H.: Stahl u. Eisen 96 (1976), S. 1251/58.
- ⁷⁸⁾ Baum, R.; Schäfer, K.; Kreutzer, H. W.; Sperl, H.: Stahl u. Eisen 95 (1975) Nr. 21, S. 973/81.
- ⁷⁹⁾ Otto, J.; Pateisky, G.; Fleischer, H.-J.: Stahl u. Eisen 96 (1976) Nr. 20, S. 939/45.
- ⁸⁰⁾ Thyssen Edelstahlwerke AG, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁸¹⁾ Shinme, K.; Matsuo, T.; Morishige, M.: Trans. ISIJ 28 (1988), S. 297/304.
- ⁸²⁾ Steinmetz, E.; Scheller, P. R.: steel res. 58 (1987) No. 7, S. 310/18.
- ⁸³⁾ Fuwa, T.; Ban-Ya, S.; Ishii, F.: Int. Conf. Phys. Chem. Iron and Steelmaking, Versailles, Okt. 1978, S. 186/93.
- ⁸⁴⁾ Steinmetz, E.; Scheller, P.: Stahl u. Eisen 107 (1987) Nr. 10, S. 493/96.
- ⁸⁵⁾ Matsuo, T.; Ikeda, T.; Kamegawa, K.; Sakane, T.: Sumitomo Search Nr. 31 (1985), S. 13/20.
- ⁸⁶⁾ Bode, H.; Engell, H.-J.; Schwerdtfeger, K.: Stahl u. Eisen 103 (1973) Nr. 5, S. 211/16.
- ⁸⁷⁾ Nakamura, Y.; Tokumitsu, N.; Harashima, K.; Segawa, K.: Trans. ISIJ 16 (1976), S. 623/27.
- ⁸⁸⁾ Engell, H.-J.; Köhler, M.; Fleischer, H.-J.; Thielmann, R.; Schürmann, E.: Stahl u. Eisen 104 (1984) Nr. 9, S. 443/49.
- ⁸⁹⁾ Schürmann, E.; Jacke, H.: steel res. 58 (1987) Nr. 9, S. 406/13.
- ⁹⁰⁾ Breitzmann, M.; Engell, H.-J.; Janke, D.: steel res. 59 (1988) Nr. 7, S. 289/94.
- ⁹¹⁾ Momokawa, H.; Sano, N.: Met. Trans. 13B (1982) Nr. 6, S. 643/44.
- ⁹²⁾ Thielmann, R.; Schüler, P.; Pateisky, G.: Thyssen Edelstahl Techn. Berichte 8 (1982), Nr. 1, S. 3/8.
- ⁹³⁾ Takenouchi, T.: Scaninject V, Luleå, Juni 1989, Bd. II, S. 335/56.
- ⁹⁴⁾ Arato, T.; Uchida, T.; Omori, Y.: Trans. ISIJ 25 (1985), S. 326/32.